

## <報文>満俺鑛處理に関する基礎研究(第4報) : 電解 金屬マンガンに就て

著者	石原 富松, 福島 清太郎
雑誌名	東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	8
号	2
ページ	205-212
発行年	1953-03-25
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32139">http://hdl.handle.net/10097/32139</a>

# 滿俺鑛處理に關する基礎研究 (第4報)

## 電解金屬マンガンに就て

石 原 富 松\* 福 島 清太郎\*

Fundamental Researches on Metallurgical Treatment of Manganese Ores.  
(IV) Studies on the Electrodeposition of Manganese. By Tomimatu ISIHARA  
and Seitaro FUKUSIMA.

With a view to acquiring fundamental researches of the electrodeposition of manganese from a mixed solution of manganese sulfate and ammonium sulfate containing a small amount of sulfur dioxide as an addition agent, the present writers investigated variables which affect the efficiencies of deposition of manganese, i. e., bath composition, current density, speed of agitation and bath temperature.

The electrolytic cells, containing about 500 ml of electrolyte, divided three compartments with canvas bags. One copper cathode (4×5cm) and two lead-silver alloy anodes (3.7×4.7cm) were used for electrodes. In all cases a fresh portion of bath was used for each electrolysis run and time of deposition was one hour in nearly all cases.

From the results, it may be preferred that the operating conditions for obtaining dense silver-white deposition with current efficiency greater than about 70 per cent are as follows:

bath composition	Mn 25g/l as MnSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 130g/l SO <sub>2</sub> 0.25g/l.
current density	5~8A/dm <sup>2</sup>
speed of agitation	300 r.p.m.
bath temperature	35~40°C

(Received Oct. 13, 1952)

### 1. 緒 言

金屬マンガンの採取の爲のマンガンの鹽水溶液電解は相當古くより試みられて居り、<sup>1) 2) 3)</sup> 電解液として初め單純水溶液のみしか用ひられなかつたが、Grube<sup>4)</sup>等に依つて鹽化アンモニウムを電解液に添加する事が行はれ Allmand, Campbell<sup>5)</sup>はアンモニウム鹽添加の更に詳細な研究を行つたが、未だ好結果を得られなかつた。銀白色の良好な電著が得られるようになったのは大體 Bradt, Oaks<sup>6)</sup>及び Fink, Kolodney<sup>7)</sup>等の研究からで更に Koster, Shelton<sup>8)</sup>は電解液に SO<sub>2</sub>を加える事に依り低電流密度で長時間連續電解に成功し工業的に金屬マンガンを製造する基礎を確立した。其の後米國に於て主に鑛山局に依り一連の基礎研究が行はれ更に中間試験が實施せられたが、1939年に至り本格的な生産に入り<sup>9) 10)</sup>今日に於ては目覺ましい發展をなしてゐる。

本邦に於ても西原<sup>11)</sup>等の研究があり基礎的研究から中間試験に進み更に工業化运行はれ小規模乍らも金屬マンガンの生産が行はれたが戦後中絶されてゐる。

選鑛製鍊研究所報告 第143號

\* 東北大學選鑛製鍊研究所

- 1) Liebreich, E. and V. Engelhardt: Handbuch d. Tech. Elektrochem., Leipzig Bd. I, Tl. I (1931), 281.
- 2) Van Arsdale, G. D. and C. G. Maier: Trans. Am. Electrochem. Soc. 33 (1918), 109.
- 3) Fedotiebb, P. P.: Z. Anorg. Chem. 130 (1923), 18.
- 4) Förster, F.: Elektrochemie wässr. Lösungen, Leipzig (1922), 560.
- 5) Allmand, A. J. and A. N. Campbell: Trans. Farad. Soc. 19 (1923/24) 559., 20 (1924/25), 379.
- 6) Bradt, W. E. and H. H. Oaks: Trans. Electrochem. Soc. 69 (1936) 567, 71 (1937), 279.
- 7) Fink, C. G. and M. Kolodney: Trans. Electrochem. Soc. 71 (1937), 287.
- 8) Koster, J. and S. M. Shelton: Eng. Min. J. 137 (1936), 510.
- 9) Jacobs, J. H. and coworkers: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 159 (1944), 408.
- 10) Mantell, C. L.: Trans. Electrochem. Soc. 94 (1948), 232.
- 11) 西原清廉: 水曜會誌, 10 (1940), 352.

近來各分野に於て使用されるマンガンに對して非常に高純度のものが要求され、一方貧満俺鑛の處理と關連して電解マンガンへの關心も疾みに高まりつゝあり、それと共に數多くの研究が發表されてゐるが、<sup>12) 13) 14) 15) 16)</sup> 基礎的な電解條件等については案外に知る所少く、又古い文献に於ては首肯し得ない點もあるので著者等は新しく此の問題の究明を試みたのである。

## 2. 装置及び實驗方法

電解浴として硫酸マンガンを主體としたものと鹽化マンガンを主體としたものとが一般的であるが、今日では硫酸鹽浴が廣く用ひられてゐる。最近鹽化マンガン浴に依る連續電解の可能性が論ぜられたが<sup>15)</sup>硫酸鹽浴に比し多少操作が困難であり、鑛石處理の點よりしても硫酸鹽浴の方が便利と思はれる。依つて著者等も電解浴として硫酸マンガン、硫酸アンモニウム混合溶液を用ひ之に  $\text{SO}_2$  を添加したるものを使用した。試藥は鹿印、和光純藥等の一級品を用ひ、又實際操業條件をも考慮に入れ、電解廢液は硫化水素を通じて不純物を落し精製して再び使用した。 $\text{SO}_2$  は酸性亞硫酸ソーダと濃硫酸に依つて發生させたものを蒸留水に吸収させ標定して計算量を添加した。

さて、マンガンは電氣化學的にイオン化傾向が大である故、金屬マンガンを水溶液より電著せしめるには出来る限り水素イオン濃度を低く保つてその放電を制する必要がある。然し pH を餘り大にすると溶液中に極く僅か存在する水酸化物は徐々に酸化せられて4價のマンガンとなつて沈澱するに至るが、此の際還元劑が存在するならば pH8~9 附近に於ても沈澱の生成を抑える事が出来る故  $\text{SO}_2$  を添加して電解液の pH は7を基準とした。pH の調整にはアンモニヤ水、硫酸を使用し測定には比色計を用ひた。

陰極は銅板 (4×5cm) を用ひ毎回充分研磨し更に酸、アルカリ洗滌を行つた。陽極には初め鉛板を用ひたが、之は表面に生成する酸化鉛、二酸化マンガンの層が剝離する傾向があるので1% Ag-Pb 合金 (3.7×4.7cm, 有効率 30%) を使用した。陽極2個を8cmの間格に置きその中間に陰極を挿入する様にした。

電解槽は 12×7.5×11cm の角型硝子製のもの3個を電源に對して必要に應じ直列に或ひは並列に使用し得るようにし、電解液は毎回新しく調整したるもの500ccを用ひ、恒溫槽に入れて所定の溫度に保つようにした。電解中陰極液を硝子製プロベラー (羽根の寸法 巾1cm, 長さ3cm) に依り攪拌した。

隔膜としては帆布 (11號) を用ひ陽極液、陰極液を區分した。陽極室は木製の枠 (2×5×9cm) より成り、之を夫々帆布で包み陰極液の pH の減少と二酸化マンガンの浮游を防いだ。

電解開始に際しては電流を通じたるまゝ陰極を所定の位置に挿入し電解終了の時は同様電流を通じたるまゝ陰極を引き出し直ちに5%重クロム酸カリ溶液に浸し水、アルコールで洗滌し乾燥後秤量して電著量を知つた。

各電解槽には電源に對し直列に銅電量計を配置し、電流計、電壓計は可動線輪型精密級のものを使用した。

電解液組成の分析方法はマンガンには蒼鉛酸法、硫酸アンモニウムに對しては Kjeldahl法、 $\text{SO}_2$  には沃度法を採用した。

## 3. 實驗結果及び考察

### A) 豫 備 實 驗

電解液中の硫酸マンガンはその濃度が大なる場合、分極電壓を減少し密晶電流密度の範圍を擴大して電著には好都合と思はれるが餘り濃度を高める事は鑛石浸出行程より考へて不利である。依つて相互の得失を比較して適當濃度が存在するものと思はれる。

12) Koster, I.: Trans. Electrochem. Soc. 89 (1946), 467.

13) Jacobs, J.H.: Trans. Electrochem. Soc. 90 (1946), 210.

14) Schlain, D. and J.D. Prater: ibid. 94 (1948), 58.

15) Jacobs, J.H. and P.E. Churchward: ibid. 94 (1948), 108.

硫酸アンモニウムは電解液の電導度を増加せしめると共に  $\text{NH}_4^+$  イオンに依つて緩衝作用が行はれ、水素發生に依つて生ずる陰極界面の  $\text{OH}^-$  イオンを抑えて沈澱の生成を防ぎ、電著状態を平滑にし、マンガンの析出電位を下げる等の作用をなすが<sup>16)</sup> 添加量 100g/l 以下に於てはその減少と共に電解液の抵抗は比較的高い割合で増加する。<sup>17)</sup> 又硫酸アンモニウム添加量と電流密度の關係に就ては一説に硫酸アンモニウム量の増加と共に電流密度を増すべきであるとしてゐるが<sup>7)</sup> 之は更に一考を要する問題と思はれる。硫酸マンガン濃度一定の溶液に對し硫酸アンモニウム量を増加してゆくときは、電流密度一分極電位曲線は次第に緩になると思はれる故、均一電著性は増すが電流密度を増しそれに相當して陰極電位を卑にするならば反つて  $\text{H}^+$  イオン放電を助長する結果になると豫想される。依つて硫酸アンモニウム添加量と電流密度との關係は一應検討を要する事と思はれた故、 $\text{Mn}=35\text{g/l}$  を一定とし硫酸アンモニウムを 100, 130, 180, 230, 280g/l を加えたものに就き電流密度は通常電解に實用的と思はれる  $3\sim 9\text{A/dm}^2$  の範圍で1時間電解を行つてみた。その結果は第1表の如くである。

第1表 硫酸アンモニウムと電流密度の關係

C. D. A/dm <sup>2</sup>			3	4	5	6	7	9
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 添加量 100 g/l	電 壓 (V)	電 流 効 率 (%)	3.95	4.13	4.30	4.57	4.68	5.13
	電 流 効 率 (%)	電 著 状 態	62.52	54.09	61.87	61.02	58.59	61.09
	電 著 状 態		○	□	□	×	×	×
	電 壓 (V)	電 流 効 率 (%)	3.81	4.05	4.22	4.44	4.68	4.86
	電 流 効 率 (%)	電 著 状 態	69.98	70.79	66.47	68.42	65.82	67.35
130g/l	電 著 状 態		◎	○	□	△	×	×
	電 壓 (V)	電 流 効 率 (%)	3.74	3.94	3.98	4.23	4.40	4.64
	電 流 効 率 (%)	電 著 状 態	67.14	70.55	66.90	68.83	69.30	70.78
	電 著 状 態		◎	○	△	□	×	×
	電 壓 (V)	電 流 効 率 (%)	3.65	3.90	4.03	4.16	4.29	4.51
180g/l	電 流 効 率 (%)	電 著 状 態	66.05	68.53	67.43	70.48	68.30	69.10
	電 著 状 態		◎	○	○	△	□	□
	電 壓 (V)	電 流 効 率 (%)	3.63	3.83	3.93	4.14	4.24	4.51
	電 流 効 率 (%)	電 著 状 態	66.02	68.12	67.40	65.11	65.20	60.36
	電 著 状 態		◎	◎	○	□	□	×
230 g/l	電 著 状 態		◎	◎	○	□	□	×
	電 壓 (V)	電 流 効 率 (%)	3.63	3.83	3.93	4.14	4.24	4.51
	電 流 効 率 (%)	電 著 状 態	66.02	68.12	67.40	65.11	65.20	60.36
	電 著 状 態		◎	◎	○	□	□	×
	電 壓 (V)	電 流 効 率 (%)	3.63	3.83	3.93	4.14	4.24	4.51
280 g/l	電 流 効 率 (%)	電 著 状 態	66.02	68.12	67.40	65.11	65.20	60.36
	電 著 状 態		◎	◎	○	□	□	×
	電 壓 (V)	電 流 効 率 (%)	3.63	3.83	3.93	4.14	4.24	4.51
	電 流 効 率 (%)	電 著 状 態	66.02	68.12	67.40	65.11	65.20	60.36
	電 著 状 態		◎	◎	○	□	□	×

電解條件：Mn=35g/l,  $\text{SO}_2=0.25\text{g/l}$ , pH=7 30°C, 電解時間=1hr

電著状態：◎殆んど完全な銀白色緻密電著，○銀白色周邊極く一部に灰白色のある電著，

△中心銀白周邊灰色，□攪拌面中心銀白周邊灰色，他面灰色，×両面灰色

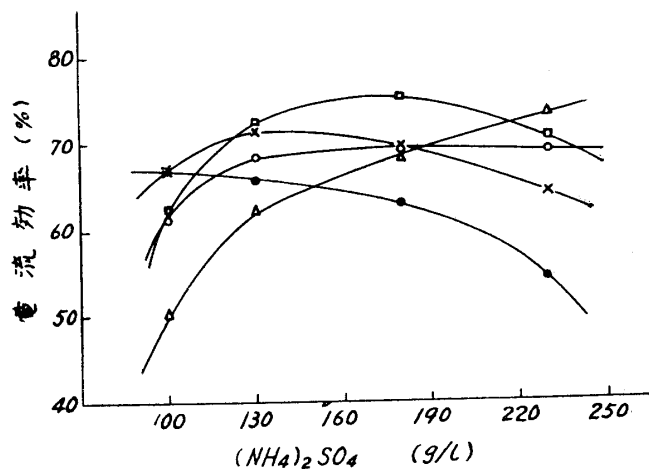
電流密度  $3\sim 9\text{A/dm}^2$  の範圍では一定濃度の硫酸マンガン溶液に硫酸アンモニウムを夫々の量加えたものについて何れも電流密度の増加が電流効率に及ぼす影響は殆んど現れてゐない。依つて電流密度を  $6\text{A/dm}^2$  と定め硫酸マンガン濃度と硫酸アンモニウム濃度との關係をみる事にした。即ち硫酸マンガン濃度は  $\text{Mn}=15\sim 55\text{g/l}$  の範圍のものを用ひ各マンガン濃度の溶液に對し硫酸アンモニウムを夫々 100, 130, 180, 230g/l 添加したる場合に硫酸マンガン濃度の増加に依る電流効率への影響及び各硫酸マンガン濃度に對する硫酸アンモニウムの最適量をみた。結果を第1圖に示す。

硫酸マンガン濃度の増加と共に硫酸アンモニウム添加量を増加して行くべきであり、又各硫酸マンガン濃度に於て電流効率最大の點を取上げて比較してみると電流効率改善の爲には濃度増加は左程効率なく、 $\text{Mn}=25\text{g/l}$  より  $\text{Mn}=45\text{g/l}$  に増加しても電流効率の増加は僅かに 5% に過ぎない。又電著状態も濃度餘り大ならざる方が銀白色平滑な比較的良電著を得る故濃厚溶液の使用は鑛石浸出の方をも合せ考へるならば反つて損失の方が多いと考へられる。依つて今後は Mn

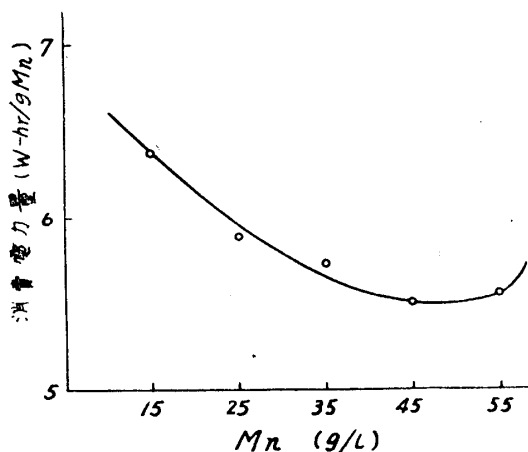
16) 岡田辰三：電氣化學 8 (1940), 161, 9 (1941), 349.

17) Shelton, S. M. and M. B. Royer: Trans. Electrochem. Soc. 74 (1938), 447.

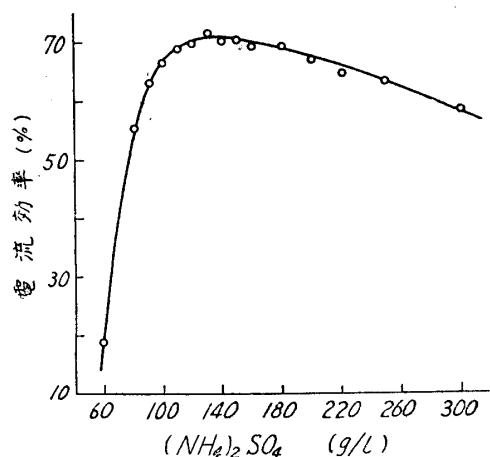
=25g/l のものを標準溶液とした。第2圖は各硫酸マンガン濃度に於ける電流効率最大の點の金屬マンガン 1gr 電著當り電力消費量を示したものである。



第1圖 硫酸マンガン濃度と硫酸アンモニウム添加量  
電解條件:  $\text{SO}_2=0.25\text{g/l}$ ,  $\text{C. D.}=6\text{A/dm}^2$   $\text{pH}=7$   
 $30^\circ\text{C}$ , 電解時間=1hr.  
—●—  $\text{Mn}=15\text{g/l}$ , —×—  $25\text{g/l}$ , —○—  $35\text{g/l}$ ,  
—□—  $45\text{g/l}$ , —△—  $55\text{g/l}$ .



第2圖 マンガン 1g 電著當り電力消費量



第3圖 硫酸アンモニウム添加量の影響  
電解條件:  $\text{Mn}=25\text{g/l}$ ,  $\text{SO}_2=0.25\text{g/l}$ ,  $\text{C. D.}=6\text{A/dm}^2$   
 $\text{pH}=7$ ,  $30^\circ\text{C}$  電解時間=1hr

#### B) 硫酸アンモニウム添加量の影響

前實驗に於て  $\text{Mn}=25\text{g/l}$  溶液の場合硫酸アンモニウム添加量  $130\text{g/l}$  の時が電流効率 71% で最大の値を得たが尙正確を期する爲硫酸アンモニウム添加量として  $60\sim 300\text{g/l}$  の範圍に亘つて電解を行ひ第3圖の如き結果を得た。

電著狀態は硫酸アンモニウム添加量の増す程緻密な銀白色の良電著となり槽電壓も低下するが電流効率は次第に減少する。  $130\text{g/l}$  の添加量に於て電流効率 71% で最大である。  $130\sim 150\text{g/l}$  の範圍が最も好結果を得るが  $130\text{g/l}$  以下に於ては電流効率急激に低下し電著狀態も灰色となり更に焼けを生ずるようになる。  $\text{Mn}=25\text{g/l}$  の溶液には  $130\text{g/l}$  の添加量が最適と思はれる。

#### C) $\text{SO}_2$ 添加量の影響

Shelton 等によつて電解液に  $\text{SO}_2$  を添加する事が行はれて以來、引き続き現在の工業的マンガン製錬用電解液にもこの添加剤が用ひられてゐるが、 $\text{SO}_2$  が果してどのような機構の下に作用するものであるか詳細な事は明らかにされてゐない。その一つの作用として考へられる事は  $\text{SO}_2$  添加により陰極液を還元雰囲気を保つ事によつてマンガンの酸化を防ぐ事にある様である。依つてどの程度迄添加したらよいかを知るために  $\text{SO}_2=0\sim 1\text{g/l}$  の範圍に亘り添加し1時間電解を行つた結果を第4圖に示す。

圖中曲線(a)は不純物を落し精製して得た再生電解液の結果であり(b)は廢液を濾過したのみで不純物を含む  $\text{pH}=7$  の電解液で陽極として  $\text{Sb}=0.004\%$ ,  $\text{Cu}=0.009\%$ ,  $\text{Fe}=0.003\%$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Bi}$  各  $0.001\%$  含有鉛板を使用した場合であり(c)は同じく  $\text{pH}=4.6$  のもの(d)は(b)と同條件の下に電解液を試藥より新しく調整した場合の結果を示す。(b)に就てみるに電解液中微量に存在する不純物の悪影響が  $\text{SO}_2$  添加量  $0.1\text{g/l}$  前後に於て著るしく促進されて現はれる結果此の附近で

電流効率が急激に減少してゐるのは特に注目すべき事と思はれる。SO<sub>2</sub>の稀薄溶液に於ては Cu<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>は觸媒的に作用して SO<sub>2</sub> は非常に酸化され易く、0.1g/l 附近迄は添加しても直ちに酸化され、従つて SO<sub>2</sub>の作用は失はれてしまふものと思はれるが又此時電解液は pH=7 に於て加水分解に依り沈澱を生じ易い。而して此のコロイド状の沈澱物は陰極液中を浮遊して陰極に吸着せられ、之を核として多くの小疣状の結晶粒となり電著も不均一となる故電流効率は急激に低下するようになると思はれる。SO<sub>2</sub>を添加しない場合には銀白色ではあるが比較的大きく發達

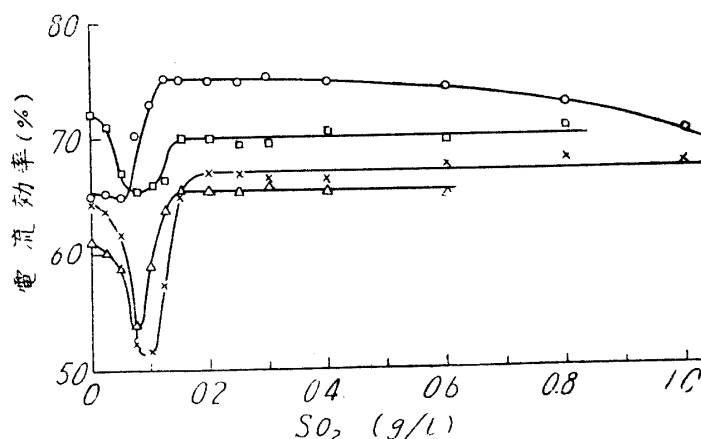
した結晶粒の電著を得る。SO<sub>2</sub>=0.2g/l 以上に於ては微細な結晶の平滑電著であり上記の不良電著は比較的大結晶より平滑電著に移行する中間過程として現はれるのである。此の様に電解液の pH=7 に於ては SO<sub>2</sub>=0.1g/l 前後で沈澱を生づる故全く加水分解を受けないように pH=4.6 に於て (b) と同條件の下に電解を行つてみたが結果は電流効率最小の點が SO<sub>2</sub>=0.075g/l に移動したのみで他は (b) と同様である。之よりしても SO<sub>2</sub>=0.1g/l 前後に於て電流効率が急激に低下するのは添加した SO<sub>2</sub> が酸化され易く、又電解液が加水分解を受け易いといふ事以外に他にも何か原因が存在するものと思はれる。(d) に於ては (b), (c) 程著るしくはないが、同様陽極からの不純物の影響が SO<sub>2</sub>=0.1g/l 前後に於て現れてゐる。(a) は精製した電解液で不純物は他の場合に比し極く微量にしか存在せず又陽極は純鉛、純銀より製した Ag 1%-Pb 合金を用いたる故 (b), (c) の如き深い谷は生じないが矢張り 0.1g/l 以下になると電流効率は低下し SO<sub>2</sub>=0.05g/l に於て最小の電流効率となつてゐる。以上を要するに SO<sub>2</sub>の添加は電流効率を高め、結晶を微細にして緻密な良電著を得る事が出来るが SO<sub>2</sub>=0.2g/l 以下の添加量に於ては不純物が存在する場合、反つてその惡影響を助長せしめる結果となる。又 0.2g/l 以上に添加量を増しても電流効率は増加せず硫化物等の不純物が電著金屬中に入り、添加量増加と共に電著状態は灰色を帯びて來るに至る。以上に依り SO<sub>2</sub> 添加量としては 0.2g/l が適當であるが不純物の影響を顧慮して 0.25g/l を SO<sub>2</sub> 添加の基準とした。

以上は電解時間 1 時間の場合であるが長時間電解を行ひ電解液の性質が劣化した場合には SO<sub>2</sub> に依つて電流効率はどの様に影響されるかを知るために電流密度 4, 7, 10, 15A/dm<sup>2</sup> 電解時間 1, 2, 3, 4 時間の各條件に就て SO<sub>2</sub>=0, 0.25g/l の場合を比較した結果は第5圖の通りである。

即ち SO<sub>2</sub> を添加しない時は時間の経過と共に電流効率は直線的に低下しその傾斜は電流密度大なる程大であるのは勿論である。SO<sub>2</sub> 添加の時の電流効率は電流密度小なる場合、始め徐々に 3 時間以後は比較的急速に低下する。電流密度大なる時は SO<sub>2</sub> 添加せぬ時と同様始めより直線的に低下する。即ち電流密度が餘り大なる時、又は長時間電解に依る電解液の劣化が甚だしい場合には SO<sub>2</sub> 影響は打消されてしまふものと思はれる。

#### D) 電流密度の影響

SO<sub>2</sub>=0, 0.25g/l に就て前と同様の電解條件の下に 1~25A/dm<sup>2</sup> の範圍に電流密度を變化して電解し適當な電流密度を求めると共に、SO<sub>2</sub> 添加の影響をみた。第6圖はその結果を示す。SO<sub>2</sub>=0g/l の場合 6 A/dm<sup>2</sup> 迄は電流密度増加と共に電流効率を増し電著状態も稍々結晶粒は大きいが銀白色の均一な電著を得る。6 A/dm<sup>2</sup> を越えて電流密度増加すれば電流効率は直線的に減少し

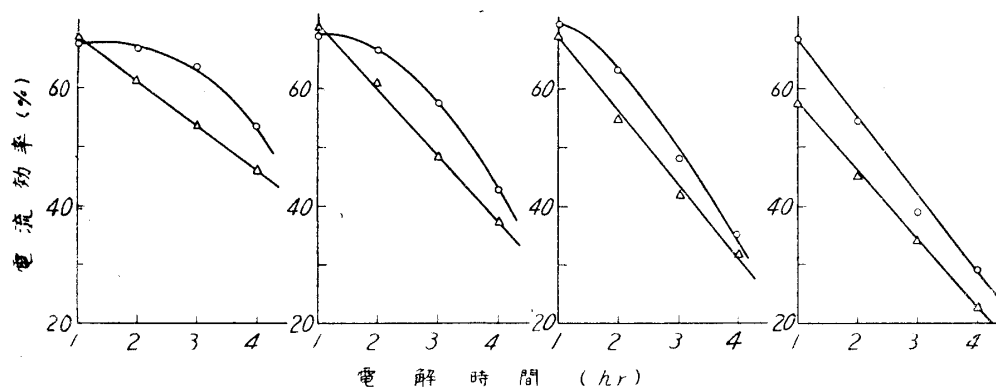


第4圖 SO<sub>2</sub> 添加量の影響

電解條件 : Mn=25g/l, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=130g/l, C. D.=6A/dm<sup>2</sup>, pH=7, 4.6 電解時間=1hr

(a) -○- pH=7, (b) -×- pH=7, (c) -△- pH=4.6, (d) -□- pH=7

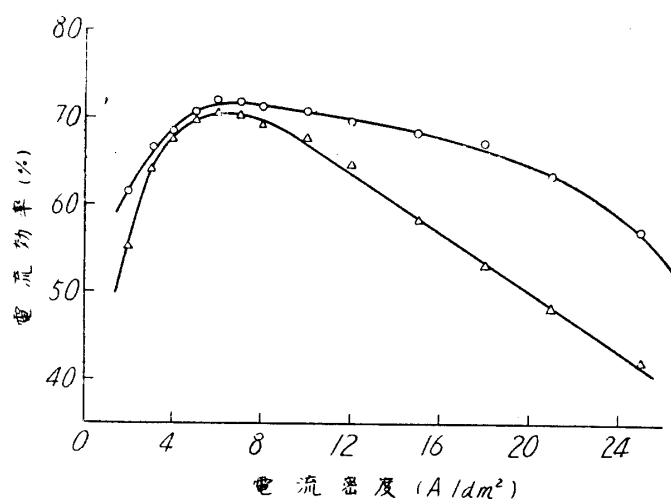
12A/dm<sup>2</sup> 以上に於ては電著は灰色となり疣狀, 樹枝狀電著を發生し攪拌に依る電解液の流動の



第5圖 SO<sub>2</sub> 添加の電解時間への影響

電解條件: Mn=25g/l, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=130g/l, SO<sub>2</sub>=0, 0.25g/l pH=7, 30°C

-○-SO<sub>2</sub>=0.25g/l, -△-SO<sub>2</sub>=0g/l.



第6圖 電流密度の影響

電解條件: Mn=25g/l, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=130g/l, SO<sub>2</sub>=0, 0.25g/l  
pH=7, 30°C, 電解時間=1 hr

-○-SO<sub>2</sub>=0.25g/l, -△-SO<sub>2</sub>=0g/l.

爲, 之等の發達した疣狀, 樹枝狀結晶は極面より脱落せしめられるに至る. SO<sub>2</sub>=0 g/l の場合, 6A/dm<sup>2</sup> が最も適當した電流密度である.

SO<sub>2</sub>=0.25g/l 添加の場合は SO<sub>2</sub> 添加せぬ時に比し電流効率良好な電流密度の範圍を増し, 5~10A/dm<sup>2</sup> の間は電流効率 70% 以上であるが電著狀態の面からは 8A/dm<sup>2</sup> 附近迄が緻密な良電著である.

#### E) 攪拌の影響

一般に攪拌の影響として考へる事は (i) 電解液を均一にし濃度分極を減ずる. (ii) 電著面に附着する水素氣泡を掃つて pit の成立原因をなくする. (iii) 密晶電流密度を増す等であるが上記の攪拌の影響が現はれ

るのはマンガン濃度の減じた電解末期に近い狀態の時であつて, 未だマンガン濃度の大きな場合は左程影響はないものと思はれる. 依つて Mn=25g/l, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=130g/l なる電解液を用いた場合, 電解時間の経過と共に變化する陰極液中の殘存マンガン量に對し電流効率が各種の攪拌方法に依つてどの様に影響せられるかをみた. 攪拌方法は (i) 攪拌なし (水素發生に依る自然攪拌のみ) (ii) プロペラー攪拌器 300 r.p.m. (iii) 同 600 r.p.m. (iv) N<sub>2</sub> ガス氣泡 (75cc/min) に依る攪拌 (v) SO<sub>2</sub> ガス氣泡 (20cc/min) に依る攪拌の五つの方法によつた. 電流効率の測定は電解開始より 1 時間経過毎に陰極を取り出して秤量しそれを又陰極液中に挿入して電解を繼續した. 陰極液中殘存マンガン量は各時間毎電解前後の平均値をとつた.

陰極液中に殘存するマンガン量が減少して來ると共に電流効率は低下するが此の様な電解末期に於て最も能率よく, 即ち廢液中に殘存するマンガン量を出来る限り少くするには第7圖に示された結果よりみて 300 r.p.m. 程度の弱い攪拌が最も適當してゐる事を知る. 次には水素發生に依る自然攪拌の場合であり, 攪拌器 600 r.p.m. 又は N<sub>2</sub> ガス氣泡に依る強烈な攪拌に於ては未だ相當マンガンが溶液中に殘存するにも拘らず電流効率は非常に低下し電解を停止せしめねばならない様になる.

以上に就て考察してみると攪拌の度合いが強い程隔膜を通して陽極液の陰極液への擴散が考へられ、従つて陰極液の pH は減少し電流効率は攪拌の激しい程低いといふ事が推察される。依つて各時間電解後の陰極液 pH を測定した。第2表はその結果を示す。pH は各時間毎に大體同じ値を

第2表 各電解時間後の陰極液 pH

攪拌寸法	電解時間	1	2	3
水素發生に依る自然攪拌		7.3	2.0	1.9
プロペラー 300 r.p.m.		7.1	2.2	1.9
プロペラー 600 r.p.m.		7.1	2.2	7.8
N <sub>2</sub> ガス氣泡 (75cc/min)		7.0	2.0	1.8
SO <sub>2</sub> ガス氣泡 (20cc/min)		3.7	2.2	2.0

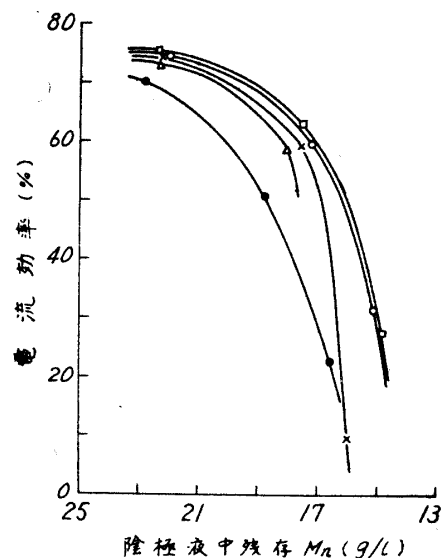
示してゐる事よりして陽極液の陰極液への擴散は攪拌方法に依つて餘り差はない事が判る。唯、SO<sub>2</sub> ガス攪拌の場合は SO<sub>2</sub> が電解液に吸収される結果陰極液 pH は急速に或る値迄低下する故始めより電流効率は他に比して低い。陽極液は1時間電解迄は陰極液に影響を及ぼさないが、2時間後陽極液中の酸性度が高まつて來ると、擴散に依る陰極液の pH の減少著しく従つてそれ以後は電流効率も急速に低下するようになる。プロペラーに依る 600 r.p.m. 攪拌の時の pH が3時間後に 7.8 とあるのは一度電著したマンガンが再溶解を起した結果である。此の再溶解の原因に就て考へるに陰極液の pH は第2表の如く3時間後に 1.9 前後の値となる。此の際水素發生に依る自然攪拌若しくは 300 r.p.m. の弱攪拌の場合には陰極界面に或る厚さの擴散層が成立してゐる故、陰極界面近傍の電解液は陰極液本體の pH 値より可成り高い値を有する事と思はれるから電著したマンガンの侵蝕される恐れはない。然し強く攪拌される時は擴散層の厚さを減じ、その結果 pH の小さい陰極液の影響を受け H<sup>+</sup> イオン放電容易となり微量に存する不純物に依り電著マンガンは再溶解せられるものと思はれる。事實 600 r.p.m. プロペラー攪拌の場合、羽根の存在する部分の極面及び N<sub>2</sub> ガス攪拌の場合に氣泡の當る陰極下端の小部分は3時間後に再溶解してゐる。又電解時間の経過と共に發達する樹枝狀電著は攪拌が激しい場合、流動する電解液に依つて極面より脱落せしめられ之も強攪拌の時の電流効率低下の一因となつてゐる。故に1時間電解後の未だマンガン濃度も高く、樹枝狀電著も發達せず、陰極液 pH が減少しない時、電流効率は SO<sub>2</sub> ガス攪拌を除いて攪拌方法に依る差異は殆んど生ぜず、2時間電解以後に於ても水素發生に依る自然攪拌及び 300 r.p.m. 攪拌の間には餘り差異はない。

攪拌の影響は電解槽、電極の形狀、大いさ、極間距離等に依つて異り以上の結果から直ちに一般的の結論は得難いが、尙一部の普遍性は存在するものと思はれる。著者の實驗結果よりしては 300 r.p.m. 程度の弱攪拌が濃度分極を減じ電流効率に最も有効に作用するを知つた。

#### F) 電解温度の影響

電解温度は電流密度にも關係する所が多いから 20~50°C の温度に於て 3~9A/dm<sup>2</sup> の電流密度で電解し第8圖の結果を得た。

20°C に於ては他の温度の時に比し電流効率全般に高く電流密度増加と共に増加し 9A/dm<sup>2</sup> に於て 76% に達する。然し電著マンガンの状態は灰色をなし電流密度の大きい場合は粗雑な樹枝狀電著である。30°C に於て 6~9A/dm<sup>2</sup> の範圍は電流効率大體一定の値を示し、電著状態は低電流密度の場合銀白色緻密な良電著であるが電流密度増加と共に次第に陰極周邊に灰色の部分を生じて來る。40°C 以上では電著は銀白色緻密で非常に良好である。4.5A/dm<sup>2</sup> 以上の電流密度に

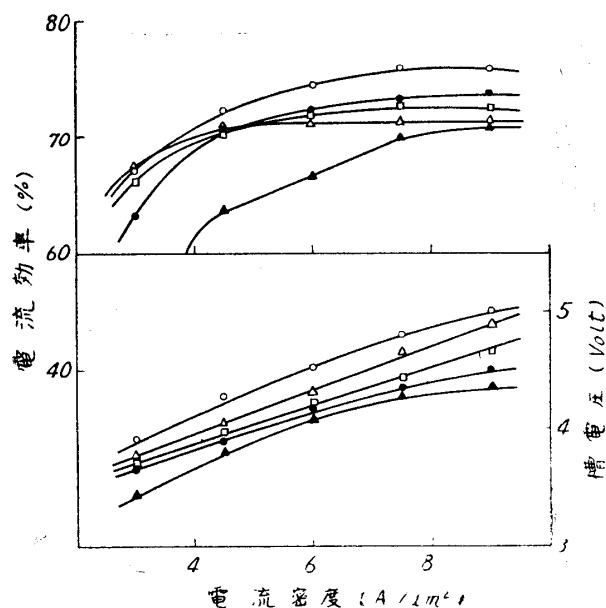


第7圖 攪拌の影響

電解條件: Mn=25g/l, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=130g/l, SO<sub>2</sub>=0.25g/l  
C. D.=6A/dm<sup>2</sup> 30°C  
電解時間=1 hr

- 水素による自然攪拌
- プロペラー 300 r.p.m.
- △- プロペラー 600 r.p.m.
- ×- N<sub>2</sub> ガス氣泡(75cc/min)
- SO<sub>2</sub> ガス氣泡(20cc/min)





第8圖 電解温度の影響

電解条件:  $\text{Mn}=25\text{g/l}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=130\text{g/l}$ ,  
 $\text{SO}_2=0.25\text{g/l}$   $\text{pH}=7$ , C. D.  $=3\sim$   
 $9\text{A/dm}^2$ , 電解時間  $=1\text{ hr}$

-○-  $20^\circ\text{C}$ , -△-  $30^\circ\text{C}$ , -□-  $35^\circ\text{C}$ , -●-  $40^\circ\text{C}$ ,  
 -▲-  $50^\circ\text{C}$

於ては  $40^\circ\text{C}$  の方が  $30^\circ\text{C}$  の時より電流効率は良いが,  $50^\circ\text{C}$  の場合  $\text{pH}=7$  に於て電解液は加水分解を受け, 従つて電流効率は低い. 特に  $7.5\text{A/dm}^2$  以下に於ては電流効率低下の割合大きく  $3\text{A/dm}^2$  の時は水素のみ発生しマンガンは電著せられなかつた. 従つて電解温度としては  $50^\circ\text{C}$  以上は不可で最適温度は  $40^\circ\text{C}$  附近にあるを知つたから,  $35^\circ\text{C}$  に於て電解を行つてみた. その結果は電流効率, 電著状態共に良好であり又槽電圧は勿論  $30^\circ\text{C}$  の時より低い故, 電解最適温度は  $35\sim 40^\circ\text{C}$  とした.

#### 4. 総 括

硫酸マンガン溶液電解に依つて金属マンガンを得る際の基礎的電解条件を求め次の如き結論を得た.

(1) 硫酸マンガン濃度は増加しても電流効率には左程効果なく, 鑛石没出の面をも合せ考へて  $\text{Mn}=25\text{g/l}$  が適當した濃度である.

(2)  $\text{Mn}=25\text{g/l}$  の電解液には硫酸アンモニウム添加量は  $130\sim 150\text{g/l}$  の範圍が適當である.

(3)  $\text{SO}_2$  添加量は  $0.25\text{g/l}$  がよい.

(4) 電解条件が上記 (1) (2) (3) 及び  $30^\circ\text{C}$  の時は電流密度として  $5\sim 8\text{A/dm}^2$  の範圍は電流効率 70% 以上を得. 電著状態もよい.

(5) 攪拌は 300 r.p.m. 程度の弱攪拌がよい.

(6) 電解温度は  $35\sim 40^\circ\text{C}$  が最適である.

本報の一部は文部省科學研究費の交附金に寄つたものである.